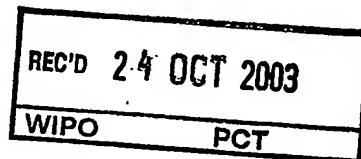


28 FEB 2005

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 39 505.5

Anmeldetag: 28. August 2002

Anmelder/Inhaber: Kodak Polychrome Graphics GmbH,
Osterode am Harz/DE

Bezeichnung: Wärmeempfindlicher positiv arbeitender
Lithographie-Druckplattenvorläufer mit hoher
Chemikalienbeständigkeit

IPC: G 03 F 7/039

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Erosig

BEST AVAILABLE COPY

WÄRMEEMPFINDLICHER POSITIV ARBEITENDER LITHOGRAPHIE- DRUCKPLATTENVORLÄUFER MIT HOHER CHEMIKALIENBESTÄNDIGKEIT

Diese Erfindung betrifft wärmeempfindliche positiv arbeitende Elemente, insbesondere wärmeempfindliche Druckplattenvorläufer, deren wärmeempfindliche Beschichtung Polyvinylacetale enthält; die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ein Verfahren zur Bebilderung solcher Elemente.

Das Fachgebiet des lithographischen Drucks basiert auf der Nichtmischbarkeit von Öl und Wasser, wobei das ölige Material oder die Druckfarbe bevorzugt von dem Bildbereich und das Wasser oder Feuchtmittel bevorzugt von dem Nichtbildbereich angenommen wird. Wird eine angemessen hergestellte Oberfläche mit Wasser befeuchtet und dann eine Druckfarbe aufgetragen, nimmt der Hintergrund oder der Nichtbildbereich das Wasser an und weist die Druckfarbe ab, während der Bildbereich die Druckfarbe annimmt und das Wasser abweist. Die Druckfarbe auf dem Bildbereich wird dann auf die Oberfläche eines Materials, wie Papier, Gewebe und ähnliches, übertragen, auf welchem das Bild erzeugt werden soll. Im allgemeinen wird die Druckfarbe aber zuerst auf ein Zwischenmaterial, Drucktuch genannt, übertragen, welches dann die Druckfarbe auf die Oberfläche des Materials überträgt, auf welchem das Bild erzeugt werden soll; man spricht hier von Offset-Lithographie.

Eine häufig verwendete Art eines Lithographie-Druckplattenvorläufers (mit Druckplattenvorläufer wird hier eine beschichtete Druckplatte vor dem Belichten und Entwickeln bezeichnet) weist eine auf einen Träger auf Aluminiumbasis aufgetragene, lichtempfindliche Beschichtung auf. Die Beschichtung kann auf Strahlung reagieren, indem der belichtete Teil so löslich wird, daß er beim Entwicklungsverfahren entfernt wird. Solch eine Platte wird als positiv arbeitend bezeichnet. Umgekehrt wird eine Platte als negativ arbeitend bezeichnet, wenn der belichtete Teil der Beschichtung durch die Strahlung gehärtet wird. In beiden Fällen nimmt der verbleibende Bildbe-

reich Druckfarbe auf oder ist oleophil und nimmt der Nichtbildbereich (Hintergrund) Wasser auf oder ist hydrophil. Die Differenzierung zwischen Bild- und Nichtbildbereichen erfolgt beim Belichten.

Bei konventionellen Platten wird ein Film, der die zu übertragende Information enthält, auf den Plattenvorläufer - zur Sicherstellung eines guten Kontakts mit Vakuum - aufgebracht. Die Platte wird dann mit einer Strahlungsquelle, wobei ein Teil davon aus UV-Strahlung zusammengesetzt ist, belichtet. Falls eine positive Platte verwendet wird, ist der dem Bild auf der Platte entsprechende Bereich auf dem Film so lichtundurchlässig, daß Licht die Platte nicht angreift, während der dem Nichtbildbereich entsprechende Bereich auf dem Film klar ist und die Lichtdurchlässigkeit auf die Beschichtung, die dann löslicher wird, gestattet. Im Falle einer negativen Platte trifft das Umgekehrte zu: Der dem Bildbereich entsprechende Bereich auf dem Film ist klar, während der Nichtbildbereich lichtundurchlässig ist. Die Beschichtung unter dem klaren Filmbereich wird durch die Lichteinwirkung gehärtet, während der durch Licht nicht angegriffene Bereich beim Entwickeln entfernt wird. Die lichtgehärtete Oberfläche einer negativen Platte ist deshalb oleophil und nimmt Druckfarbe auf, während der Nichtbildbereich, welcher die durch die Einwirkung eines Entwicklers entfernte Beschichtung aufwies, desensibilisiert wird und deshalb hydrophil ist.

Über mehrere Jahrzehnte zeichneten sich positiv arbeitende kommerzielle Druckplattenvorläufer durch die Verwendung von alkalilöslichen Phenolharzen und Naphthochinondiazid-Derivaten aus; die Bebilderung erfolgte mit UV-Strahlung.

Neuere Entwicklungen auf dem Fachgebiet von Lithographie-Druckplattenvorläufern stellen strahlungsempfindliche Zusammensetzungen bereit, die zur Herstellung von direkt mit Laser ansprechbaren Druckformvorläufern geeignet sind. Die digitale bilderzeugende Information kann zur Bebilderung des Druckformvorläufers mit einem Bild verwendet werden, ohne daß - wie bei konventionellen Platten üblich - die Verwendung eines Films erforderlich ist.

Ein Beispiel eines positiv arbeitenden direkt mit Laser ansprechbaren Druckformvorläufers ist in US 4,708,925 beschrieben. Das Patent beschreibt einen Lithographie-

Druckplattenvorläufer, bei dem die bilderzeugende Schicht ein Phenolharz und ein strahlungsempfindliches Oniumsalz umfaßt. Wie in dem Patent beschrieben, bewirkt die Wechselwirkung des Phenolharzes und des Oniumsalzes die Alkali-Unlöslichkeit der Zusammensetzung, von der durch photolytische Zersetzung des Oniumsalzes die Alkalilöslichkeit wiederhergestellt wird. Der Druckformvorläufer kann als Vorläufer einer positiv arbeitenden Druckform oder als Vorläufer einer negativ arbeitenden Druckform unter Verwendung zusätzlicher Verfahrensschritte zwischen Belichtung und Entwicklung, wie im einzelnen im britischen Patent Nr. 2,082,339 dargestellt, verwendet werden. Die in US 4,708,925 beschriebenen Druckformvorläufer sind an sich empfindlich gegen UV-Strahlung und können zusätzlich gegenüber sichtbarer und Infrarotstrahlung sensibilisiert werden.

Ein weiteres Beispiel eines durch Laser ansprechbaren Druckformvorläufers, der als positiv arbeitendes System verwendet werden kann, ist in US 5,372,907 und US 5,491,046 beschrieben. Diese zwei Patente beschreiben eine durch Strahlung bewirkte Zersetzung einer latenten Brönsted-Säure zur Erhöhung der Löslichkeit der Harzmatrix bei bildmässiger Belichtung. Wie bei dem in US 4,708,925 beschriebenen Druckformvorläufer können diese Systeme auch als negativ arbeitendes System mit zusätzlichen Verfahrensschritten zwischen Bebilderung und Entwicklung verwendet werden. Bei den negativ arbeitenden Druckformvorläufern werden die Zersetzungsnebenprodukte anschließend zur Katalyse einer Vernetzungsreaktion zwischen Harzen zum Unlöslichmachen der Schicht der bestrahlten Bereiche benutzt, wozu ein Erhitzungsschritt vor dem Entwickeln notwendig ist. Wie in US 4,708,925 sind diese Druckformvorläufer an sich durch die verwendeten säureerzeugenden Materialien empfindlich gegen UV-Strahlung.

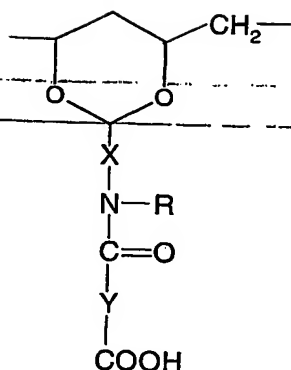
In EP-A-0 823 327 werden IR-empfindliche Druckplattenvorläufer beschrieben, deren strahlungsempfindliche Schicht neben einem IR-Absorber und einem Polymer, wie beispielsweise Novolak eine Substanz enthält, die die Löslichkeit der Zusammensetzung in einem alkalischen Entwickler herabsetzt. Als solche „Löslichkeitsverminderer“ werden u. a. Sulfonsäureester, Phosphorsäureester, aromatische Carbonsäureester, Carbonsäureanhydride, aromatische Ketone und Aldehyde, aromatische Amine und aromatische Ether genannt. Diese Druckplattenvorläufer zeigen

eine hohe IR-Empfindlichkeit und weitere Verfahrensschritte zwischen Belichtung und Entwicklung sind nicht nötig; außerdem können sie unter normalen Lichtbedingungen (Tageslicht mit einem gewissen Anteil an UV-Strahlung) gehandhabt werden, d. h. es ist kein Gelblicht nötig. Die Beständigkeit der entwickelten Druckplatten gegenüber Druckraumchemikalien (Feuchtmittel, organische Lösungsmittel in Druckfarben, Waschlösungen etc.) ist jedoch nicht völlig zufriedenstellend.

WO 99/21725 offenbart IR-empfindliche positiv arbeitende Druckplattenvorläufer, deren wärmeempfindliche Schicht eine Substanz enthält, die die Beständigkeit der nicht erwärmten Bereiche gegenüber einem Angriff des alkalischen Entwicklers verbessert; diese Substanz wird ausgewählt aus Verbindungen mit Polyalkylenoxideinheiten, Siloxanen sowie Estern, Ethern und Amiden von mehrwertigen Alkoholen. Auch diese Druckplattenvorläufer sind durch eine hohe IR-Empfindlichkeit gekennzeichnet und können bei normalem Tageslicht verwendet werden. Auch hier wäre eine bessere Beständigkeit gegenüber Druckraumchemikalien wünschenswert. Für Anwendungen mit höheren Druckauflagen ist ein Einbrännschritt empfehlenswert.

In EP-A-1 101 607 werden IR-empfindliche Elemente beschrieben, deren IR-empfindliche Beschichtungen zusätzlich ein Carbonsäurederivat eines Cellulosepolymers enthalten. Durch die Verwendung dieses sauren Cellulosepolymers konnte die Widerstandsfähigkeit der Beschichtung gegenüber organischen Lösungsmitteln, wie sie z. B. in manchen Druckfarben, in Feuchtmitteln und Waschlösungen vorhanden sind, verbessert werden, was bei Druckplatten höhere Druckauflagen ermöglicht.

Es wurden in dieser Anmeldung auch Polymersäuren vom Methacryl-/Acrylsäuretyp, Copolymere von Maleinsäure, ein saurer Polyester, ein saures Colophoniumderivat sowie Polyvinylacetale mit folgender Struktureinheit getestet



Mit solchen Polymeren konnte jedoch keine Verbesserung der Lösungsmittelbeständigkeit erzielt werden.

Trotz der durch das saure Cellulosepolymer erzielten Verbesserung besteht speziell auf dem Gebiet der Lithographie-Druckplattenvorläufer weiterhin ein Bedarf an Beschichtungen mit noch besserer Beständigkeit gegenüber Druckraumchemikalien.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, wärmeempfindliche Elemente wie Lithographie-Druckplattenvorläufer bereitzustellen, die sich durch verbesserte Chemikalienbeständigkeit auszeichnen, ohne daß die IR-Empfindlichkeit und die Entwickelbarkeit beeinträchtigt werden.

Es ist außerdem Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung solcher Elemente sowie ein Verfahren zum Bebildern dieser Elemente bereitzustellen.

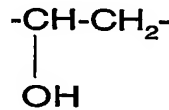
Die erste Aufgabe wird überraschend durch ein Element gelöst, umfassend:

- (a) einen gegebenenfalls vorbehandelten Träger
- (b) eine positiv arbeitende wärmeempfindliche Beschichtung, umfassend
 - (i) mindestens ein Novolakharz,
 - (ii) mindestens eine Komponente, die die Löslichkeit von Novolak in einem wässrigen alkalischen Entwickler vermindert, wobei diese Verringerung der Löslichkeit durch die Einwirkung von Wärme wieder rückgängig gemacht wird,

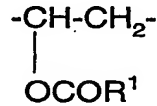
und

(iii) ~~mindestens ein saures Polyvinylacetal umfassend die Struktureinheiten (A), (B), (C)~~

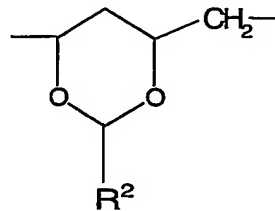
(A)



(B)

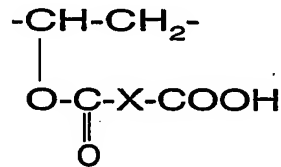


(C)

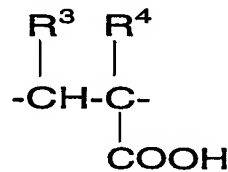


und (D), wobei (D) mindestens eine Einheit ausgewählt aus (D-1), (D-2) und (D-3) ist:

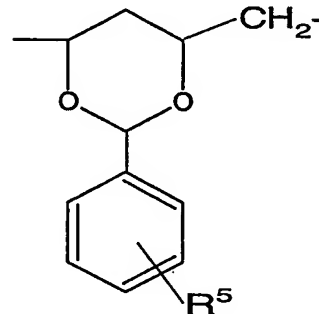
(D - 1)



(D-2)



(D - 3)



wobei

R^1 ein Wasserstoffatom oder ein $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylrest ist, R^2 ein Wasserstoffatom oder ein $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkylrest ist, R^3 ein Wasserstoff oder ein $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylrest ist, R^4 ein Wasserstoffatom oder ein $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylrest ist, R^5 für ---COOH , $\text{---(CH}_2\text{)}_a\text{---COOH}$, $\text{---O---(CH}_2\text{)}_a\text{---COOH}$, $\text{---SO}_3\text{H}$, $\text{---PO}_3\text{H}_2$ oder $\text{---PO}_4\text{H}_2$ steht,

a eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist, und X ausgewählt wird aus



wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

jedes R^6 und R^7 unabhängig aus einem Wasserstoffatom und einem C_1-C_6 -Alkylrest ausgewählt wird (wenn $n > 1$ ist, müssen nicht alle R^6 gleich sein und genauso müssen nicht alle R^7 gleich sein), und R^8 und R^9 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom und einem C_1-C_6 Alkylrest oder R^8 und R^9 zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Heteroarylrest bilden,

wobei die Komponenten (i) und (ii) nicht als getrennte Substanzen vorliegen müssen, sondern in Form eines entsprechend funktionalisierten Novolaks eingesetzt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Bebildern dieser Elemente umfaßt folgende Schritte:

- (a) Bereitstellen eines wie vorstehend definierten Elements
- (b) Bildmäßiges Belichten des Elements mit IR-Strahlung oder bildmäßiges direktes Erwärmen und
- (c) Entfernen der belichteten/erwärmten Bereiche der Beschichtung mit einem wässrigen alkalischen Entwickler.

Die erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Elemente können z. B. Druckformvorläufer (insbesondere Vorläufer von Lithographiedruckplatten), Leiterplatten für integrierte Schaltungen oder Photomasken sein.

Bei der Herstellung von Druckplattenvorläufern wird als Träger vorzugsweise ein dimensionsbeständiges platten- bzw. folienförmiges Material verwendet. Als ein solches dimensionsbeständiges Platten- bzw. Folienmaterial wird vorzugsweise eines verwendet, das bereits bisher als Träger für Druckformen verwendet worden ist. Zu Beispielen für einen solchen Träger gehören Papier, Papier, das mit Kunststoffen (wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol) beschichtet ist, eine Metallplatte oder -folie, wie z. B. Aluminium (einschließlich Aluminiumlegierungen), Zink- und Kupferplatten, Kunststofffilme aus beispielsweise Cellulosediacetat, Cellulosetriacetat,

Cellulosepropionat, Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Cellulosenitrat, Polyethylenterephthalat, ~~Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, Polycarbonat und Polyvinylacetat~~, und ein Laminat aus Papier oder einem Kunststofffilm und einem der obengenannten Metalle oder ein Papier/Kunststofffilm, der durch Aufdampfen metallisiert worden ist. Unter diesen Trägern ist eine Aluminiumplatte oder -folie besonders bevorzugt, da sie bemerkenswert dimensionsbeständig und billig ist und außerdem eine ausgezeichnete Haftung der Beschichtung zeigt. Außerdem kann eine Verbundfolie verwendet werden, bei der eine Aluminiumfolie auf einen Polyethylenterephthalatfilm auflaminiert ist.

Ein Metallträger, insbesondere ein Aluminiumträger, wird vorzugsweise einer Oberflächenbehandlung, beispielsweise einer Aufrauung durch Bürsten im trockenen Zustand, oder Bürsten mit Schleifmittel-Suspensionen oder auf elektrochemischem Wege, z. B. mit einem Salzsäureelektrolyten, und gegebenenfalls einer anodischen Oxidation, unterworfen.

Außerdem kann zur Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften der Oberfläche des aufgerauten und gegebenenfalls anodisch in Schwefel- oder Phosphorsäure oxidierten Metallträgers dieser einer Nachbehandlung mit einer wässrigen Lösung von z. B. Natriumsilicat, Calciumzirkoniumfluorid, Polyvinylphosphonsäure oder Phosphorsäure unterworfen werden. Im Rahmen dieser Erfindung umfaßt der Ausdruck „Träger“ auch einen gegebenenfalls vorbehandelten Träger, der z. B. eine hydrophilisierende Schicht auf der Oberfläche aufweist.

Die Details der o. g. Substratvorbehandlung sind dem Fachmann hinlänglich bekannt.

Für die vorliegende Erfindung geeignete Novolakharze sind Kondensationsprodukte von geeigneten Phenolen, z. B. Phenol selbst, C-Alkyl substituierte Phenole (einschließlich Kresole, Xylenole, p-tert-Butylphenol, p-Phenylphenol und Nonylphenole) und Diphenole (z. B. Bisphenol-A), mit geeigneten Aldehyden wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und Furfuraldehyd. Der Katalysatortyp und das Molverhältnis der Reaktanden bestimmt die Molekülstruktur und damit die physikalischen Ei-

genschaften des Harzes. Ein Aldehyd-Phenol-Verhältnis von etwa 0,5:1 bis 1:1, vorzugsweise 0,5:1 bis 0,8:1 und ein Säurekatalysator werden verwendet, um diejenigen Phenolharze herzustellen, die als „Novolake“ bekannt sind und thermoplastischen Charakter haben. Wie hier in der Anmeldung verwendet, soll der Ausdruck „Novolakharz“ aber auch die als „Resole“ bekannten Phenolharze umfassen, die bei höheren Aldehyd-Phenol-Verhältnissen und basischen Katalysatoren erhalten werden.

Die Gesamtmenge der/des Novolakharze(s) in der wärmeempfindlichen Zusammensetzung ist vorzugsweise größer als die Menge des/der Polyvinylacetale(s). Bezogen auf das Trockenschichtgewicht beträgt die Menge an Novolakharz vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%, bevorzugter mindestens 50 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens 70 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mindestens 80 Gew.-%. Üblicherweise überschreitet die Menge 95 Gew.-%, bevorzugter 85 Gew.-% nicht.

Die Bebilderung der wärmeempfindlichen Elemente kann entweder durch direkte Wärmeeinwirkung oder durch IR-Strahlung, die mittels photo-thermischem Umwandlungsmaterial (nachfolgend auch vereinfacht als IR-Absorber bezeichnet) absorbiert und in Wärme umgewandelt wird, erfolgen.

Die chemische Struktur des IR-Absorbers ist nicht besonders beschränkt, solange er in der Lage ist, die absorbierte Strahlung in Wärme umzuwandeln. Es ist bevorzugt, daß der IR-Absorber im Bereich von 650 bis 1300 nm, vorzugsweise 750 bis 1120 nm eine wesentliche Absorption zeigt, vorzugsweise dort ein Absorptionsmaximum aufweist. Es ist weiterhin bevorzugt, daß der IR-Absorber Strahlung im UV-Bereich nicht oder nicht wesentlich absorbiert. Die Absorber werden z. B. aus Ruß, Phthalocyanin-Pigmenten/Farbstoffen und Pigmenten/Farbstoffen der Squarylium-, Croconat-, Merocyanin-, Cyanin-, Indolizin-, Pyrylium- oder Metaldithiolinklasse, besonders bevorzugt aus der Cyaninklasse, ausgewählt. Geeignete IR-Absorber sind z. B. die in Tabelle 1 von US-A-6,326,122 genannten Verbindungen. Weitere Beispiele sind in US-B-6,410,207 und EP-A-1 176 007 zu finden.

Wenn ein IR-Absorber in der wärmeempfindlichen Beschichtung vorhanden ist, beträgt seine Menge vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-% bezogen auf das Trocken-

schichtgewicht, bevorzugter mindestens 1 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens 2 Gew.-%. Üblicherweise beträgt die Menge an IR-Absorber nicht mehr als 25 Gew.-%, bevorzugter nicht mehr als 20 Gew.-% und insbesondere bevorzugt nicht mehr als 15 Gew.-%. Es kann ein einzelner IR-Absorber vorhanden sein oder ein Gemisch von zwei oder mehreren; in letzterem Fall beziehen sich die Mengenangaben auf die Gesamtmenge aller IR-Absorber.

Die zu verwendende Menge an IR-Absorber ist auch im Zusammenhang mit der Trockenschichtdicke der Beschichtung zu sehen. Sie sollte vorzugsweise so gewählt werden, daß die optische Dichte der Beschichtung – gemessen z. B. auf einer transparenten Polyesterfolie – bei der Wellenlänge des eingestrahnten IR-Lichtes Werte bevorzugt zwischen 0,4 und 1,0 aufweist.

Die wärmeempfindliche Beschichtung enthält außerdem mindestens eine Substanz, die die Löslichkeit von Novolak in einem wässrigen alkalischen Entwickler vermindert, wobei diese Verringerung der Löslichkeit durch die Einwirkung von Wärme wieder rückgängig gemacht wird. Diese Substanz wird im Folgenden kurz „Unlöslichmacher“ genannt. Der Unlöslichmacher kann kovalent an ein Polymer gebunden sein oder nicht.

Es können die im Stand der Technik bereits beschriebenen Unlöslichmacher verwendet werden oder andere.

Geeignete Unlöslichmacher sind z. B. die in WO 98/42507 und EP-A 0 823 327 beschriebenen nicht lichtempfindlichen Verbindungen, die funktionelle Gruppen aufweisen, welche mit den phenolischen OH-Gruppen von Novolakharzen eine Wasserstoffbrückenbindung eingehen können. Als geeignete funktionelle Gruppen werden in WO 98/42507 Sulfon-, Sulfoxid-, Thion-, Phosphinoxid-, Nitril-, Imid-, Amid-, Thiol-, Ether-, Alkohol-, Harnstoff-, Nitroso-, Azo-, Azoxy-, Nitrogruppen, Halogene und insbesondere Ketogruppen genannt. Als Beispiele für geeignete Verbindungen werden Xanthon, Flavanon, Flavon, 2,3-Diphenyl-1-indenon, Pyron, Thiopyron und 1'-(2'-Acetonaphthonyl)benzoat genannt.

In WO 99/01795 werden als Unlöslichmacher Polymere mit speziellen funktionellen Gruppen-Q verwendet, ~~welche vorzugsweise keine Diazidgruppierung sowie keine Säuregruppe oder säureerzeugende Gruppe enthalten~~ und gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird Q ausgewählt aus Amino-, Monoalkylamino-, Dialkylamino-, Amid-, Monoalkylamido-, Dialkylamidogruppen, Fluoratomen, Chloratomen, Carbonyl-, Sulfinyl- oder Sulfonylgruppen. Diese polymeren Unlöslichmacher können ebenfalls in der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

Auch die in WO 99/01796 beschriebenen Unlöslichmacher, in diesem Fall Verbindungen mit Diazideinheiten, können in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden.

Eine weitere Gruppe von für diese Erfindung geeigneten Unlöslichmachern wird in WO 97/39894 beschrieben. Es handelt sich dabei z. B. um stickstoffhaltige Verbindungen, wobei mindestens ein Stickstoffatom quaternisiert und Teil eines heterocyclischen Rings ist; Beispiele sind z. B. Chinoliniumverbindungen, Benzothiazoliumverbindungen und Pyridiniumverbindungen, und insbesondere kationische Trimethylmethan-Farbstoffe wie Victoria Blau (C I Basic Blue 7), Krystalviolett (C I Basic Violet 3) und Ethylviolett (C I Basic Violet 4). Des weiteren werden Verbindungen mit Carbonylfunktion wie N-(4-Brombutyl)-phthallimid, Benzophenon und Phenanthrenchinon genannt. Ebenso kommen Verbindungen der Formel $Q_1-S(O)_n-Q_2$ (mit Q_1 = gegebenenfalls substituierter Phenyl oder Alkylrest; $n = 0, 1$ oder 2 ; Q_2 = Halogenatom oder Alkoxyrest), Acridin Orange Base und Ferroceniumverbindungen in Frage.

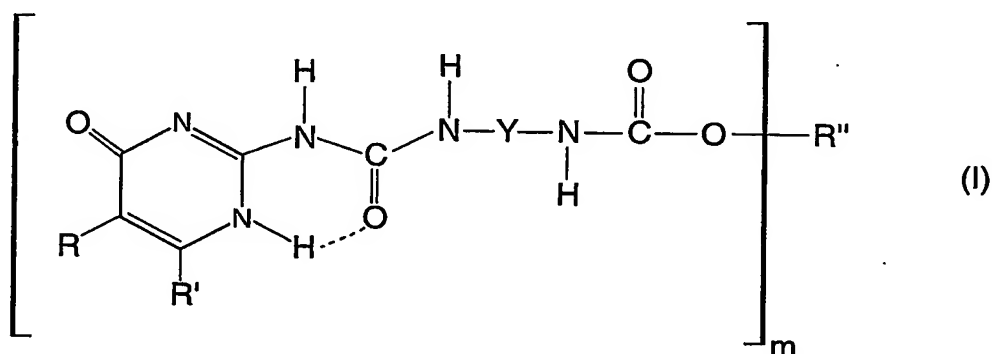
Sofern die eventuell vorhandenen IR-Absorber die in WO 97/39894 genannten Strukturelemente enthalten, fungieren sie ebenfalls als Unlöslichmacher.

Auch die in der US Anmeldung 09/751,650 und in US-B-6,320,018 beschriebenen funktionalisierten Novolake können in den erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Elementen verwendet werden. Diese Novolake enthalten Substituenten, die eine Zwei- oder Vier-Zentren-Wasserstoffbrückenbindung (bevorzugt 4-Zentren-H-Brückenbindung) zwischen den Polymermolekülen ermöglichen. Dadurch wird die Löslichkeit des zugrunde liegenden Novolaks in einem wässrig alkalischen Entwick-

ler ebenfalls erniedrigt. Durch Erwärmen werden solche Wasserstoffbrückenbindungen zerstört und die ursprüngliche Löslichkeit des Novolaks wieder hergestellt.

Wenn ein derart funktionalisierter Novolak verwendet wird, erfüllt er die Funktion von Komponente (i) und (ii) der wärmeempfindlichen Zusammensetzung, so dass die zusätzliche Verwendung von Novolak ohne entsprechende funktionelle Gruppen und/oder einem vorstehend erwähnten Unlöslichmacher nicht erforderlich, aber auch nicht ausgeschlossen ist.

Die funktionalisierten Novolake enthalten mindestens eine kovalent gebundene Einheit und mindestens eine nicht kovalent gebundene Einheit, wobei diese nicht kovalente Bindung thermisch instabil ist; diese Novolake weisen bei im wesentlichen jeder nicht-kovalent gebundenen Einheit eine 2- oder 4-Zentren-Wasserstoff-Brückenbindung auf. Eine bevorzugte Gruppe von solchen funktionalisierten Novolaken, die als Novolak mit gleichzeitiger Unlöslichmacher-Funktion eingesetzt werden können, kann mit der folgenden Formel (I) beschrieben werden:



wobei die Reste R und R' unabhängig voneinander aus einem Wasserstoffatom und einem cyclischen oder geraden oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit vorzugsweise 1 bis 22 Kohlenstoffatomen ausgewählt werden (vorzugsweise Wasserstoff und C₁-C₄-Alkyl, R'' ein phenolischer Rest ist, der sich von einem Novolak R''(OH)_k ableitet, Y ein zweiwertiger cyclischer oder gerader oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit vorzugsweise 1 bis 22 Kohlenstoffatomen ist, der sich von einem Diisocyanat der Formel Y(NCO)₂ (z.B. Isophoron-Diisocyanat, Toluol-1,2-diisocyanat, 3-

Isocyanatomethyl-1-methylcyclo-hexylisocyanat) ableitet, m mindestens 1 und k 1 oder 2 ist.

Die Herstellung funktionalisierter Novolake der Formel I ist US 09/751,650 zu entnehmen.

Obwohl alle vorstehend genannten Unlöslichmacher in der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Beschichtung verwendet werden können, sind folgende bevorzugt: Cyaninfarbstoffe, Triarylmethanfarbstoffe, Chinoliniumverbindungen, vorstehende Unlöslichmacher mit Ketongruppe(n) und vorstehende Unlöslichmacher mit Sulfongruppe(n) sowie Novolake funktionalisiert mit Substituenten, die Vier-Zentren-Wasserstoffbrücken-Bindungen ausbilden können. Die Cyaninfarbstoffe, Triarylmethanfarbstoffe, Chinoliniumverbindungen, Ketone und Sulfone können als niedermolekulare Substanzen eingesetzt werden oder in polymer-gebundener Form.

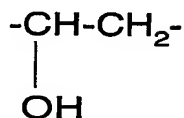
In den erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Elementen kann ein einzelner Unlöslichmacher oder Gemische von zwei oder mehr Verbindungen eingesetzt werden.

Die Menge des/der Unlöslichmacher(s) ist nicht besonders beschränkt, solange die Löslichkeit des Novolaks in wässrig alkalischem Entwickler reduziert wird. Eine Löslichkeitsreduktion muß allerdings in einem solchen Maße geschehen, dass bei Einwirkung eines wässrig alkalischen Entwicklers die erwärmten Bereiche der Schicht deutlich schneller abgelöst werden, als die nichterwärmten Bereiche.

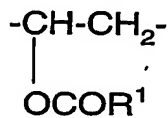
Unabhängig davon, ob der Unlöslichmacher auch als IR-Absorber wirkt, beträgt die Menge vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-% bezogen auf das Trockenschichtgewicht, bevorzugter mindestens 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 1 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mindestens 2 Gew.-%. Vorzugsweise wird nicht mehr als 25 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 15 Gew.-% eingesetzt.

Erfindungsgemäß enthalten die wärmeempfindlichen Beschichtungen mindestens ein Polyvinylacetal, das die folgenden Struktureinheiten A, B, C und D umfaßt:

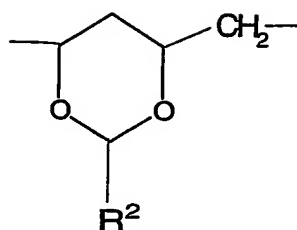
(A)



(B)

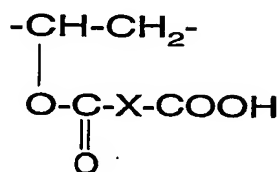


(C)

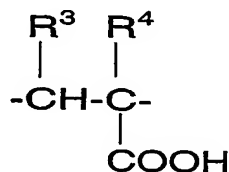


wobei D mindestens eine Einheit, ausgewählt aus D-1, D-2 und D-3 ist:

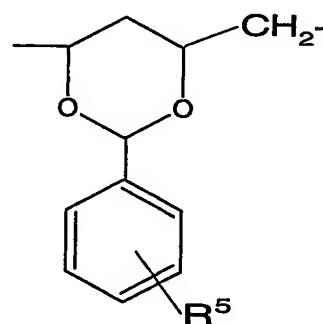
(D - 1)



(D-2)



(D - 3)



worin

R^1 für H oder $\text{C}_1\text{--C}_4$ Alkyl steht (vorzugsweise H, --CH_3 , $\text{--CH}_2\text{CH}_3$, besonders bevorzugt --CH_3),

R^2 für H oder $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ Alkyl (vorzugsweise --CH_3 , $\text{--CH}_2\text{CH}_3$, $\text{--(CH}_2)_2\text{CH}_3$, besonders bevorzugt $\text{--CH}_2\text{CH}_3$),

R^3 für H oder $\text{C}_1\text{--C}_4$ Alkyl (vorzugsweise H, --CH_3 , $\text{--CH}_2\text{CH}_3$, besonders bevorzugt H),

R^4 für H oder $\text{C}_1\text{--C}_4$ Alkyl (vorzugsweise H, --CH_3 , $\text{--CH}_2\text{CH}_3$, besonders bevorzugt H),

R^5 für --COOH , $\text{--(CH}_2)_a\text{--COOH}$, $\text{--O--(CH}_2)_a\text{--COOH}$, $\text{--SO}_3\text{H}$, $\text{--PO}_3\text{H}_2$ oder $\text{--PO}_4\text{H}_2$ steht (vorzugsweise --COOH , $\text{--SO}_3\text{H}$, $\text{--PO}_3\text{H}_2$, besonders bevorzugt --COOH), und

a eine ganze Zahl von 1 bis 8 (vorzugsweise 1 bis 4, besonders bevorzugt 1) ist.

X wird ausgewählt aus



wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, jedes R^6 und R^7 unabhängig aus einem Wasserstoffatom und einem C_1 - C_6 (vorzugsweise C_1 - C_4) Alkylrest ausgewählt wird (wenn $n > 1$ ist müssen nicht alle R^6 gleich sein und genauso müssen nicht alle R^7 gleich sein), und

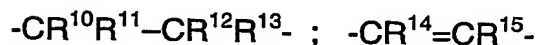
R^8 und R^9 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom und einem C_1 - C_6 (vorzugsweise C_1 - C_4) Alkylrest oder R^8 und R^9 zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Heteroarylrest bilden.

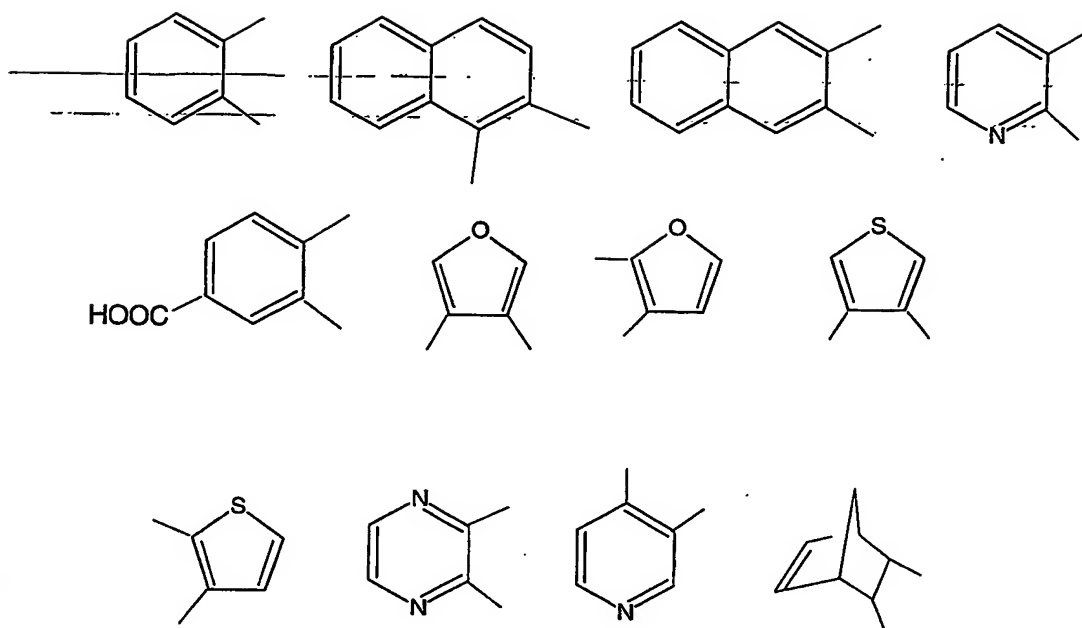
Der gegebenenfalls substituierte Arylrest kann z. B. eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthylgruppe sein, wobei eine unsubstituierte Phenylgruppe bevorzugt ist.

Der gegebenenfalls substituierte Heteroarylrest weist üblicherweise 5 oder 6 Ringatome auf, von denen 1 oder mehr (vorzugsweise 1 oder 2) Heteroatome sind, ausgewählt aus Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen. Bevorzugte Heteroarylreste weisen 1 Sauerstoffatom, 1 Schwefelatom oder 1-2 Stickstoffatome auf.

Geeignete Substituenten für den Aryl- und Heteroarylrest sind C_1 - C_4 Alkylreste, C_1 - C_4 Halogenalkylreste, Cyanogruppen, C_1 - C_4 Alkoxyreste und $-\text{COOH}$. Die Zahl der Substituenten beträgt – falls vorhanden – üblicherweise 1-3; unsubstituierte Aryl- und Heteroarylreste sind aber bevorzugt.

Besonders bevorzugt wird X ausgewählt aus:





wobei R^{10} bis R^{15} jeweils unabhängig aus einem Wasserstoffatom und einem C_1 - C_6 Alkylrest ausgewählt werden. Von den Einheiten (D-1), (D-2) und (D-3) ist (D-3) besonders bevorzugt.

Es ist bevorzugt, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Polyvinylacetale eine Säurezahl von mindestens 10 mg KOH/g Polymer aufweisen, besonders bevorzugt mindestens 30 mg KOH/g Polymer. Vorzugsweise beträgt die Säurezahl nicht mehr als 160 KOH/g Polymer, stärker bevorzugt nicht mehr als 140 KOH/g Polymer. Unter „Säurezahl“ wird dabei die Anzahl mg KOH verstanden, die zur Neutralisierung von 1 g Polymer benötigt wird.

Im Rahmen der Erfindung sind auch Polyvinylacetale mit mehreren verschiedenen Einheiten B und/oder C und/oder D verwendbar. Das Mengenverhältnis der Einheiten A, B, C und D in den erfindungsgemäß eingesetzten Polyvinylacetalen ist nicht besonders beschränkt, jedoch sind die Mengen vorzugsweise wie folgt:

Einheit A 10 bis 40 Gew.-% (besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%),
Einheit B 0,1 bis 25 Gew.-% (besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%),

Einheit C 10 bis 80 Gew.-% (besonders bevorzugt 25 bis 65 Gew.-%) und
~~Einheit D 1 bis 40 Gew.-% (besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%),~~

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Acetalpolymers.

Sind mehrere verschiedene Einheiten B vorhanden, so bezieht sich die angegebene Menge auf die Gesamtheit aller Einheiten B. Für Einheiten C und D gilt entsprechendes.

Die Vinylalkohol/Vinylacetatcopolymere, die bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten sauren Polyacetale als Ausgangsmaterial dienen, sind vorzugsweise zu 70 bis 98 Mol.-% hydrolysiert und besitzen üblicherweise ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht M_w von 20 000 bis 130 000 g/Mol. Welches Copolymer als Ausgangsmaterial zur Synthese eingesetzt wird, hängt vom späteren Verwendungszweck des wärmeempfindlichen Elements ab. Für Offsetdruckplatten werden bevorzugt Polymere mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht M_w von 35 000 bis 130 000 g/Mol und einem Hydrolysegrad der Vinylacetatstruktureinheit von 80 bis 98 Mol.-% benutzt.

Die sauren Polyvinylacetale können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Für die vorliegende Erfindung geeignete saure Polyvinylacetale und deren Herstellung sind z. B. ausführlich in US 5,169,897, DE-B-34 04 366 und DE-A-100 11 096 beschrieben.

Der Anteil der sauren Polyvinylacetale in der wärmeempfindlichen Beschichtung beträgt vorzugsweise 5-25 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht der Beschichtung, besonders bevorzugt 7-15 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 8-12 Gew.-%.

Neben saurem Polyvinylacetal, Novolak, Unlöslichmacher und gegebenenfalls IR-Absorber kann die wärmeempfindliche Schicht Additive wie Polymerpartikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser von vorzugsweise 0,5-5 μm , oberflächenaktive Mittel (z. B. anionische, kationische oder neutrale Tenside oder Mischungen davon),

Farbstoffe und -pigmente zur Erhöhung des Farbkontrastes (z. B. Kristallviolett, ~~Viktoriablaufarbstoff~~, ~~Viktoriablau-R~~, ~~Viktoriablau-BO~~, ~~Methylviolett~~, Anthrachinon-Pigmente, Azo-Pigmente und Phthalocyaninfarbstoffe und -pigmente), und Weichmacher (z. B. Dibutylphthalat, Triarylphosphat, Dioctylphthalat, Glyceroltriacetat und Gemische davon) in üblichen Mengen enthalten.

Die wärmeempfindliche Schicht wird aus einer Lösung aller Bestandteile in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch (z. B. Alkohole wie Methanol, n- und iso-Propanol, n- und iso-Butanol; Ketone wie Methylethylketon, Methylpropylketon, Cyclohexanon; multifunktionelle Alkohole und deren Derivate wie Ethylenglykolmonomethylether und -monoethylether, Propylenglykolmonomethylether und -monoethylether; Ester wie Methylactat und Ethylactat) heraus auf den gegebenenfalls vorbehandelten Träger aufgetragen und getrocknet. Dafür können übliche Beschichtungsmethoden wie Rakelbeschichtung, Schleuderbeschichtung etc. eingesetzt werden.

Das Trockenschichtgewicht der wärmeempfindlichen Schicht bei Lithographie-Druckplattenvorläufern beträgt vorzugsweise 0,5 bis 4,0 g/m², besonders bevorzugt 1 bis 2 g/m².

Die Bebilderung kann durch direkte Wärmeeinwirkung oder durch Einwirkung von IR-Strahlung erfolgen. Wird IR-Strahlung z. B. in Form von IR-Lasern oder IR-Laserdioden, die im Bereich von 750 bis 1120 nm emittieren, verwendet, sollte die wärmeempfindliche Beschichtung einen IR-Absorber enthalten. Es können dem Fachmann hinlänglich bekannte Belichtungseinheiten mit IR-Lasern verwendet werden.

Die Entwicklung der bildmäßig bestrahlten/erwärmten Elemente, wie z. B. Druckplattenvorläufern, erfolgt mit einem wässrigen alkalischen Entwickler, der üblicherweise einen pH-Wert im Bereich von 10-14 aufweist. Es können dafür handelsübliche Entwickler verwendet werden.

Entwickelte Druckplatten können noch einem Einbrennschritt („baking“) unterzogen werden, um die Widerstandsfähigkeit der druckenden Bereiche gegen Abrieb zu

erhöhen, jedoch ist dies bei erfindungsgemäßen Druckplatten nicht zwingend erforderlich, da mit ihnen durch die exzellente Lösungsmittelbeständigkeit bereits sehr hohe Auflagen ohne Qualitätsverlust erzielt werden können.

Die erfindungsgemäßen Druckplatten zeichnen sich durch hervorragende Chemikalienbeständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln, wie sie in Feuchtmitteln, Waschlösungen und manchen Druckfarben enthalten sind (z. B. Petrolether, Glykole und Glykolether, sowie geradkettige, verzweigte und cyclische Alkanole), aus, wobei die Entwickelbarkeit und IR-Empfindlichkeit gleichzeitig auf hohem Niveau gehalten werden.

Vorzugsweise sind die wärmeempfindlichen Elemente der vorliegenden Erfindung bei üblichen Verarbeitungsbedingungen für Druckplatten nicht empfindlich gegenüber sichtbarem Licht und dem UV-Anteil von Tageslicht, so dass sie bei Weißlicht verarbeitet werden können, d.h. keine Gelblicht-Bedingungen erfordern.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, jedoch durch diese nicht eingeschränkt.

Beispiele

Herstellungsbeispiel 1 (gemäß WO 93/03068)

In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Thermometer, einem Rückflußkühler, einem Tropftrichter und einem Magnetrührer, wurden 135 g Mowiol 10/98™ (Vinylalkohol/Vinylacetat-Copolymer von Clariant mit 2 Gew.-% Vinylalkoholeinheiten und einem Molekulargewicht M_w von 61 000 g/Mol) 15 Stunden bei 55°C in einem Gemisch von 625 g n-Propanol und 310 g Wasser gerührt. Danach wurden 15 g konzentrierte Salzsäure zugegeben. Anschließend wurde eine Lösung von 58 g Propionaldehyd und 21,7 g 4-Formylbenzoesäure in 100 g n-Propanol über einen Zeitraum von 45 Minuten tropfenweise zugegeben und das Gemisch dann weitere 4 Stunden bei der gleichen Temperatur gerührt. Dann wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und eine Lösung von 16 g Natriumcarbonat in 30 ml Wasser zugegeben, wodurch der pH-Wert auf 7 eingestellt wurde. Das Reaktionsprodukt

wurde dann durch Einrühren des Gemisches in 4 l Wasser ausgefällt. Das Produkt wurde abgetrennt, intensiv mit Wasser gewaschen und zwei Tage bei ca. 45°C in einem Umluftofen getrocknet. Die Ausbeute betrug 91% basierend auf eingesetztem Mowiol 10/98™. Das erhaltene Produkt wurde auf seinen Gehalt an Säuregruppen untersucht und es wurde eine Säurezahl von 40 mg KOH/g Polymer gefunden.

Herstellungsbeispiel 2 (gemäß WO 93/03068)

In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Thermometer, einem Rückflußkühler, einem Tropftrichter und einem Magnetrührer, wurden 135 g Mowiol 10/98™ (Vinylalkohol/Vinylacetat-Copolymer von Clariant mit 2 Gew.-% Vinylalkoholeinheiten und einem Molekulargewicht M_w von 61 000 g/Mol) 15 Stunden bei 55°C in einem Gemisch von 625 g n-Propanol und 310 g Wasser gerührt. Danach wurden 15 g konzentrierte Salzsäure zugegeben. Anschließend wurde eine Lösung von 12,8 g Acetaldehyd, 48,8 g Butyraldehyd und 64 g 4-Formylbenzoesäure in 120 g n-Propanol über einen Zeitraum von 45 Minuten tropfenweise zugegeben und das Gemisch dann weitere 4 Stunden bei der gleichen Temperatur gerührt. Dann wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und eine Lösung von 16 g Natriumcarbonat in 30 ml Wasser zugegeben, wodurch der pH-Wert auf 7 eingestellt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde dann durch Einrühren des Gemisches in 4 l Wasser ausgefällt. Das Produkt wurde abgetrennt, intensiv mit Wasser gewaschen und zwei Tage bei ca. 45°C in einem Umluftofen getrocknet. Die Ausbeute betrug 91% basierend auf eingesetztem Mowiol 10/98™. Das erhaltene Produkt wurde auf seinen Gehalt an Säuregruppen untersucht und es wurde eine Säurezahl von 140 mg KOH/g Polymer gefunden.

Herstellungsbeispiel 3 (gemäß DE-A-100 11 096)

29 g eines Copolymers aus 93 Mol.-% Vinylalkohol, 5 Mol.-% Vinylacetat und 2 Mol.-% Acrylsäure (Viskosität einer 4 Gew.-%igen wässrigen Lösung bei 20°C: 11,0 mPas) wurden in 250 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst. Anschließend wurde ein Gemisch von 11,6 g Butyraldehyd und 3 g Acetaldehyd in 20 ml DMSO zugegeben und die Lösung dann 8 Stunden bei 30°C gerührt. Das Polyvinylacetal wurde in 1 l Wasser

ausgefällt, intensiv mit Wasser gewaschen und zwei Tage bei ca. 45°C in einem Umluftofen getrocknet. Die Ausbeute betrug 88% bezogen auf das eingesetzte Copolymer. Das erhaltene Produkt wurde bezüglich seines Gehalts an Säuregruppen untersucht und es wurde eine Säurezahl von 17 mg KOH/g Polymer festgestellt.

Herstellungsbeispiel 4 (gemäß DE-A-34 04 366)

25 g Mowital B30T™ (Polyvinyl-Butyral-Copolymer von Clariant mit 25 Gew.-% Polyvinylalkoholeinheiten) wurden in 500 ml trockenem Methylethylketon in einem Rundkolben bei 70°C gelöst. Dann wurden 10 g Maleinsäureanhydrid gefolgt von 1 ml Triethylamin zugegeben. Die Reaktion wurde 16 Stunden bei 80°C unter Feuchtigkeitsausschluß fortgesetzt. Dann wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, und das Reaktionsprodukt durch Einrühren des Gemisches in 2 l Wasser ausgefällt. Das Produkt wurde abgetrennt, intensiv mit Wasser gewaschen und 2 Tage bei etwa 40°C in einem Umluftofen getrocknet. Die Ausbeute betrug 89% bezogen auf eingesetztes Mowital B30T™. Das erhaltene Produkt wurde bezüglich seines Gehalts an Säuregruppen untersucht und es wurde eine Säurezahl von 46 mg KOH/g Polymer festgestellt.

Herstellungsbeispiel 5 (gemäß US 09/751,650)

In einen 100 ml Kolben wurden 20 g trockenes THF und 2,8 g trockenes 6-Methylisocytosin (erhältlich von Aldrich) zugegeben. Zu diesem Gemisch wurden 4,5 g Isophoron-Diisocyanat (erhältlich von Aldrich) zugegeben und der Kolben wurde durch Verschließen mit einem Stopfen vor Umgebungsfeuchtigkeit geschützt. Man ließ das Gemisch 6 Tage bei Raumtemperatur rühren.

110 g festes m-Kresol-Novolakharz Alnovol SPN 564 (erhältlich von Clariant) wurde in 400 g trockenem THF in einem 1 l Kolben gelöst und das zuerst hergestellte Gemisch wurde langsam unter Rühren zugegeben. Es wurde zwei Tage bei Raumtemperatur leicht gerührt. Dann wurde das Gemisch langsam als dünner Strahl in 3 l kräftig gerührtes Wasser gegossen. Anfangs fiel das Produkt als klebrige viskose Masse aus, neigte aber bei weiterem Rühren zum Härten und Zerbröckeln. Die wässrige Phase wurde abdekantiert, durch 1 l frisches Wasser ersetzt und über

Nacht kräftig gerührt, um einen feinen Niederschlag zu erzeugen, der durch Filtration isoliert wurde, mit 0,5 l-Wasser gewaschen und zwei Tage bei etwa 45°C in einem Umluftofen getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 93% bezogen auf das eingesetzte Novolak.

Herstellungsbeispiel 6

20 g Mowital B70H™ (Polyvinyl-Butyral-Copolymer von Clariant mit 20 Gew.-% Polyvinylalkohol-Einheiten und einem Molekulargewicht M_w von 180 000 g/Mol) wurden in 300 ml trockenem THF bei 50°C in einem Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Thermometer, einem Rückflußkühler, der mit Hilfe eines Trockenrohres vor Umgebungsfeuchtigkeit geschützt war, einem Tropftrichter und einem Magnetrührer, gelöst. Dann wurden 44 g Toluolsulfonylisocyanat (erhältlich von Aldrich) unter Rühren langsam zugegeben. Nach einer weiteren Stunde Rührens wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt; das Reaktionsprodukt wurde durch Einrühren des Gemisches in 2 l Wasser ausgefällt. Das Produkt wurde abgetrennt, intensiv mit Wasser gewaschen und einen Tag bei etwa 40°C in einem Umluftofen getrocknet. Das trockene Produkt wurde mit 300 ml Diethylether gewaschen und erneut einen Tag bei etwa 40°C in einem Umluftofen getrocknet. Die Ausbeute betrug 89% bezogen auf eingesetztes Mowital B70H™.

Herstellungsbeispiel 7 (gemäß US-A-5,849,842)

50 g Mowiol 5/88™ (Vinylalkohol/Vinylacetat-Copolymer von Clariant mit einem Vinylalkoholanteil von 79 Gew.-% und einem Molekulargewicht M_w von 37 000 g/Mol) wurden 15 Stunden bei 55°C in einem Gemisch aus 270 g n-Propanol und 150 g Wasser in einem Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Thermometer, einem Rückflußkühler, einem Tropftrichter und einem Magnetrührer, gerührt. Dann wurden 6,8 g konzentrierte Salzsäure zugegeben. Anschließend wurde eine Lösung von 18 g 4-Benzolsulfonamido-butyraldehyd-diethylacetal, hergestellt gemäß Herstellungsbeispiel 2 von US-A-5,849,842, und 14,2 g Butyraldehyd in 35 g n-Propanol innerhalb von 30 Minuten zugetropft, und das Gemisch dann bei der gleichen Temperatur weitere 3,5 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf Raumtempe-

ratur abgekühlt und eine Lösung von 7,3 g Natriumcarbonat in 15 ml Wasser zugegeben, wobei der pH-Wert auf 7 eingestellt wurde. Dann wurde das Reaktionsprodukt durch Einrühren des Gemisches in 2 l Wasser ausgefällt. Das Produkt wurde abgetrennt, intensiv mit Wasser gewaschen und 2 Tage bei etwa 45°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 89% bezogen auf eingesetztes Mowiol 5/88™. Das erhaltene Produkt wurde bezüglich seines Gehalts an übriggebliebenen Vinylalkoholeinheiten nach üblichen Methoden untersucht; der Gehalt betrug 25 Gew.-%.

Beispiel 1

Eine Beschichtungszusammensetzung wurde hergestellt durch Lösen von:

- 9,8 g Alnovol SPN 452 (Novolakharz von Clariant mit einem Feststoffgehalt von 42 Gew.-% in 1-Methoxypropan-2-ol (Dowanol PM))
- 0,44 g Polyvinylacetal von Herstellungsbeispiel 1
- 0,15 g 3-Mercapto-1,2,4-triazol
- 0,18 g N-Benzylchinoliniumbromid
- 0,15 g Kristallviolett
- 0,06 g 2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl)-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumchlorid und
- 0,05 g Byk 307 (Byk Chemie)

in 36 g eines Lösungsmittelgemisches aus Dowanol PM und Methylethylketon (1:1 Gewichtsverhältnis). Die Lösung wurde mittels einer Drahttrakele auf einen elektrochemisch aufgerauten, anodisierten und mit Polyvinylphosphonsäure versiegelten Aluminiumträger aufgebracht, in einem Ofen 4 Minuten bei 90°C getrocknet, wobei ein Druckplattenvorläufer mit einem Trockenschichtgewicht von 1,4 g/m² erhalten wurde.

Der Druckplattenvorläufer wurde nach einem Tag Lagerung bei 50°C in einer Creo Trendsetter 3244 Belichtungseinheit unter Verwendung einer Strahlung von 830 nm und einer Energiedichte von 160 mJ/cm² bebildert. Der Kodak Professional Colorflow Streifen (erhältlich von Eastman Kodak), der verschiedene Elemente zur Beurteilung der Qualität von Belichtungskopien enthält, wurde für die Bebilderung verwendet. Unmittelbar nach der Bebilderung wurde der bebilderte Druckplattenvorläufer

fer in einem Kodak Polychrome Graphics Mercury 850 Prozessor entwickelt, der mit einem Entwicklungsbad vom Tauchtyp, das mit Entwickler 9005 (erhältlich von Kodak Polychrome Graphics), der zusätzlich 0,75 Gew.-% Petro A Solution (erhältlich von Witco) enthielt, gefüllt war, und mit Einheiten zum Spülen mit Wasser, zum Gummieren und zum Trocknen, ausgestattet war. 1 bis 99% Rasterpunkte wurden mit dem Densitometer D19C/D 196 (von Gretag/Macbeth) gemessen und die 1- und 2-Pixel-Elemente sind gut reproduziert worden.

Die entwickelte Platte wurde in eine Bogenoffsetmaschine gespannt und zum Drucken verwendet. Die Bildbereiche nahmen die Druckfarbe ohne Probleme an und die Drucke auf Papier zeigten keinerlei Tönen in den Nichtbildbereichen. Nach 40 000 Abzügen wurde das Drucken gestoppt, jedoch hätte die Platte weiter zum Drucken verwendet werden können.

Um die Lösungsmittelbeständigkeit (Test auf Lösungsmittelbeständigkeit) der Platte zu untersuchen, wurde wie folgt vorgegangen: Stücke von 10 cm x 10 cm einer nicht belichteten, jedoch entwickelten, nichtgummierten Platte wurden in die Modellwaschlösungsmischungen 1, 2 und 3 getaucht; siehe Tabelle 1. Bei diesem Experiment (und den weiteren Experimenten) wurden folgende Zeitschritte verwendet: 0,5 Minuten, 1 Minute, 2 Minuten, 3 Minuten und 4 Minuten. Bei jedem Schritt wurde vorsichtig mit einem POLYTAMP über die Platten gewischt, und diese dann aus der Lösung entfernt, um zu sehen, ob Beschichtung verloren gegangen ist. Dies wurde durch Untersuchung der Änderung der Plattenfarbe gemessen. Die Zeit (in Minuten), die die Platte resistent gegenüber den Waschlösungen war, ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Um den Schichtgewichtsverlust gravimetrisch zu bestimmen (Schichtgewichtsverlusttest) wurden Scheiben mit 10 cm² der nicht belichteten aber entwickelten Platte 10 Minuten in 50 ml Waschlösungen getaucht. Anschließend wurden sie 4 Minuten bei 90°C getrocknet. Der Gewichtsverlust wurde dadurch bestimmt, daß das Gewicht der Scheiben bei Raumtemperatur vor und nach dem Einwirken der Waschlösungen gemessen wurde. Der Gewichtsverlust wurde in Gew.-% ausgedrückt, in dem der Gewichtsverlust durch das Ausgangsgewicht der Beschichtung geteilt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zu sehen.

Um die Beständigkeit der Platte gegenüber Feuchtmitteln (Feuchtmittelbeständigkeitstest) zu bestimmen, wurde wie folgt vorgegangen: Ein Streifen mit 50% Schachbrettmuster wurde mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Belichtung auf den Vorläufern erzeugt, die dann, wie vorstehend beschrieben, entwickelt wurden (ohne Gummierung). Proben dieser Platten wurden in Stücke von 6 cm x 10 cm geschnitten, so daß die Hälfte der Längsbereiche mit 50% Rasterpunkten und die andere Hälfte mit Vollfläche bedeckt war. Die Proben wurden in Feuchtmittel 1 und 2 (siehe Tabelle 4) 20 und 30 Minuten eingetaucht, vorsichtig mit Wasser gewaschen und getrocknet. Dann wurde ein Streifen von SCOTCH 500 Klebeband (erhältlich von 3M) so auf der rechten Seite der Probe aufgebracht, daß die Hälfte der 50%-Flächen und die Hälfte der Vollflächen bedeckt waren, und anschließend wurde das Klebeband mit einer schnellen ruckartigen Bewegung entfernt, um sich eventuell ablösende Beschichtung zu entfernen. Die Vollfläche der Platte, die in den zwei Feuchtmitteln 20 und 30 Minuten eingetaucht war, zeigte keine Verschlechterung und die 50%-Bereiche zeigten nur einen geringen Beschichtungsverlust.

Beispiel 2

Eine Beschichtungslösung wurde hergestellt durch Lösen von
10,0 g Alnovol SPN 452 (Novolakharz von Clariant mit einem Feststoffgehalt von 42 Gew.-% in Dowanol PM)

0,56 g Polyvinylacetal von Herstellungsbeispiel 2

0,15 g 2-Mercaptobenzothiazol

0,15 g Kristallviolett

0,10 g 2-[2-[2-Chlor-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-benzo[e]-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-1H-benzo[e]-indolium-tosylat und

0,05 g Byk 307 (erhältlich von Byk Chemie)

in 30 g eines Lösungsmittelgemisches von Dowanol PM und Methylethylketon (1:1 Gewichtsverhältnis). Diese Lösung wurde mit Hilfe einer Drahttrinkel auf einen elektrochemisch aufgerauhten, anodisierten und mit Polyvinylphosphonsäure versiegelten Aluminiumträger aufgebracht, und in einem Ofen 4 Minuten bei 90°C getrocknet, um

einen Druckplattenvorläufer mit einem Trockenschichtgewicht von $1,8 \text{ g/m}^2$ zu erhalten.

Nach einem Tag Lagerung bei 50°C wurde der Vorläufer mit Hilfe einer Creo Trendsetter 3244 Belichtungseinheit (830 nm) mit einer Energiedichte von 160 mJ/cm^2 belichtet. Dabei wurde ein wie vorstehend beschriebener Kodak Professional Colorflow Strip (erhältlich von Eastman Kodak) verwendet. Die Entwicklung wurde wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. 1 bis 99% Punkte wurden mit dem Densitometer D19C/D 196 (erhältlich von Gretag/Macbeth) gemessen und die 1- und 2-Pixel-Elemente waren gut reproduziert worden. Die Tests auf Lösungsmittelbeständigkeit, Gewichtsverlust und Beständigkeit gegenüber Feuchtmittel wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt. Die Ergebnisse für die Beständigkeit gegenüber Lösungsmittel und Gewichtsverlust sind in Tabelle 2 bzw. 3 zu finden. Die Vollflächen der Platte, die in die zwei Feuchtmittel für 20 bzw. 30 Minuten gelegt wurden, waren praktisch nicht beschädigt und die 50%-Bereiche erlitten nur einen geringen Beschichtungsverlust.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch das Polymer von Herstellungsbeispiel 1 durch das von Herstellungsbeispiel 3 ersetzt wurde. Nach Belichtung und Entwicklung war eine positiv arbeitende Platte mit gut reproduzierten Punkten und Pixelelementen erhalten worden.

Die entwickelte Platte wurde in eine Bogenoffsetmaschine gespannt und zum Drucken verwendet. Die Bildbereiche nahmen die Druckfarbe ohne Probleme an und die Papierabzüge zeigten in den Nichtbildbereichen keinerlei Tönen. Nach 40 000 Abzügen wurde das Drucken gestoppt, die Platte hätte jedoch weiter zum Drucken verwendet werden können. Die Tests auf Lösungsmittelbeständigkeit, Gewichtsverlust und Beständigkeit gegenüber Feuchtmittel wurden wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt, und die Ergebnisse sind Tabelle 2 und 3 zu entnehmen. Die Vollflächen der Platte, die in die beiden Feuchtmittellösungen für 20 und 30 Minuten eingetaucht worden waren, zeigten praktisch keine Beschädigung und die 50%-Bereiche wiesen nur einen sehr geringen Gewichtsverlust auf.

Beispiel 4

Eine Beschichtungszusammensetzung wurde hergestellt durch Lösen von

4,12 g PD 140A (Novolakharz erhältlich von Borden Chemicals)

0,67 g Polyvinylacetal von Herstellungsbeispiel 4

0,10 g Ethylviolett und

0,26 g ADS 1060 (IR Farbstoff erhältlich von ADS Corp., Kanada)

in 45 ml eines Lösungsmittelgemisches aus Dowanol PM, Dioxalan und Methanol in einem Volumenverhältnis von 1,5:4,5:4. Diese Lösung wurde mittels einer Drahttrahel auf einen elektrochemisch aufgerauten, anodisierten und mit Polyvinylphosphonsäure versiegelten Aluminiumträger aufgebracht und in einem Ofen bei 100°C 30 Minuten getrocknet, um einen Druckplattenvorläufer mit einem Trockenschichtgewicht von 2,0 g/m² zu erhalten.

Der Vorläufer wurde mit Hilfe einer Gerber Crescent 3030T Belichtungseinheit (1064 nm) mit 750 Einheiten bebildert. Zum Bebildern wurde wieder ein Kodak Professional Colorflow Strip verwendet. Unmittelbar nach dem Bebildern wurde mit einem Entwickler 2000M (erhältlich von Kodak Polychrome Graphics LLC) entwickelt, wobei ein gutes positives Bild erhalten wurde. Sowohl die 1 bis 99% Rasterpunkte als auch die 1- und 2-Pixel-Elemente waren gut reproduziert worden. Der Lösungsmittelbeständigkeitstest wurde wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt; die Ergebnisse sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 5

Eine Beschichtungslösung wurde hergestellt durch Lösen von

4,8 g funktionalisiertes Novolakharz aus Herstellungsbeispiel 5

0,22 g Polyvinylacetal aus Herstellungsbeispiel 2

0,15 g 3-Mercapto-1,2,4-triazol

0,15 g Kristallviolett

0,06 g 2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumchlorid und

0,05 g Byk 307 (erhältlich von Byk Chemie)

in 30 g eines Lösungsmittelgemisches von Dowanol PM und Methylethylketon (1:1-Gewichtsverhältnis). Diese Lösung wurde mit Hilfe einer Drahrakel auf einen elektrochemisch aufgerauten, anodisierten und mit Polyvinylphosphonsäure versiegelten Aluminiumträger aufgebracht, und in einem Ofen 4 Minuten bei 90°C getrocknet, um einen Druckplattenvorläufer mit einem Trockenschichtgewicht von 1,6 g/m² zu erhalten.

Nach einem Tag Lagerung bei 50°C wurde der Vorläufer mit Hilfe einer Creo Trendsetter 3244 Belichtungseinheit (830 nm) mit einer Energiedichte von 160 mJ/cm² bebildert. Dabei wurde ein wie vorstehend beschriebener Kodak Professional Colorflow Strip (erhältlich von Eastman Kodak) verwendet. Unmittelbar nach dem Bebildern wurde mit einem Entwickler Goldstar Plus (erhältlich von Kodak Polychrome Graphics LLC) entwickelt, wobei ein gutes positives Bild erhalten wurde. Die 1 bis 99 % Punkte und die 1- und 2-Pixel-Elemente waren gut reproduziert worden. Die Tests auf Lösungsmittelbeständigkeit, Gewichtsverlust und Beständigkeit gegenüber Feuchtmittel wurden wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Die Ergebnisse für die Beständigkeit gegenüber Lösungsmittel und Gewichtsverlust sind in Tabelle 2 bzw. 3 zu finden. Die Vollflächen der Platte, die in die zwei Feuchtmittel für 20 bzw. 30 Minuten gelegt wurden, waren praktisch nicht beschädigt und die 50%-Bereiche erlitten nur einen geringen Beschichtungsverlust.

Vergleichsbeispiel 1

Eine Beschichtungslösung wurde hergestellt durch Lösen von

- 10,7 g Alnovol SPN 452 (Novolakharz von Clariant mit einem Feststoffgehalt von 42 Gew.-% in Dowanol PM)
- 0,15 g 3-Mercapto-1,2,4-triazol
- 0,18 g N-Benzylchinoliniumbromid
- 0,15 g Kristallviolett
- 0,06 g 2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumchlorid und
- 0,05 g Byk 307 (erhältlich von Byk Chemie)

in 36 g eines Lösungsmittelgemisches von Dowanol PM und Methylethylketon (1:1-Gewichtsverhältnis). Diese Lösung wurde mit Hilfe einer Drahttrakele auf einen elektrochemisch aufgerauhten, anodisierten und mit Polyvinylphosphonsäure versiegelten Aluminiumträger aufgebracht, und in einem Ofen 4 Minuten bei 90°C getrocknet, um einen Druckplattenvorläufer mit einem Trockenschichtgewicht von 1,6 g/m² zu erhalten.

Nach einem Tag Lagerung bei 50°C wurde der Vorläufer mit Hilfe einer Creo Trendsetter 3244 Belichtungseinheit (830 nm) mit einer Energiedichte von 160 mJ/cm² bebildert. Dabei wurde ein wie vorstehend beschriebener Kodak Professional Colorflow Strip (erhältlich von Eastman Kodak) verwendet. Die weitere Behandlung der Platte wurde wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Die 1 bis 99 % Rasterpunkte wurden mit dem Densitometer D19C/D 196 (erhältlich von Gretag/Macbeth) gemessen und die 1- und 2-Pixel-Elemente waren gut reproduziert worden.

Beim Lösungsmittelbeständigkeitstest war für alle Lösungsmittelgemische nur eine Beständigkeit von 0,5 Minuten festgestellt worden. Beim Test auf Beständigkeit gegenüber Feuchtmittel war es nach 20 Minuten sowohl bei Feuchtmittel 1 als auch Feuchtmittel 2 zu einem wesentlichen Beschichtungsverlust sowohl bei den Vollflächen als auch den 50%-Bereichen gekommen. Zusammen mit den hohen Zahlen für den Verlust der Beschichtung (siehe Tabelle 3), die wie in Beispiel 1 beschrieben bestimmt wurden (Schichtgewichtsverlusttest) zeigen diese Daten, daß die Lösungsmittelbeständigkeit schlechter war als bei den erfindungsgemäßen Druckplatten, deren Beschichtung saure Polyvinylacetale enthielt.

Vergleichsbeispiel 2

Beispiel 5 wurde wiederholt, aber das Polyvinylacetal von Herstellungsbeispiel 2 wurde weggelassen. Nach Belichtung und Entwicklung wurde eine positiv arbeitende Platte mit gut reproduzierten Punkten und Pixelelementen erhalten.

Die Beständigkeit gegenüber den Waschlösungen (Lösungsmittelbeständigkeitstest) betrug für alle Lösungsmittelgemische weniger als 0,5 Minuten. Beim Feuchtmittelbeständigkeitstest war nach 20 Minuten Einwirkung von Feuchtmittel 1 und 2 sowohl in den Vollflächen als auch der 50%-Region ein wesentlicher Beschichtungsverlust feststellbar. Zusammen mit den hohen Zahlen des Beschichtungs-

verlustrs (siehe Tabelle 3) zeigen diese Daten, daß die Lösungsmittelbeständigkeit --schlechter war als bei den erfindungsgemäßen Druckplatten; deren Beschichtung säure Polyvinylacetale enthielt.

Vergleichsbeispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde anstelle des Polymers von Herstellungsbeispiel 1 das von Herstellungsbeispiel 7 benützt. Nach Belichtung und Entwicklung wurde eine positiv arbeitende Platte mit gut reproduzierten Punkten und Pixelelementen erhalten.

Die Beständigkeit gegenüber den Waschlösungen betrug 1 Minute für Lösungsmittelgemisch 1 und weniger als 0,5 Minuten für die Lösungsmittelgemische 2 und 3. Beim Test auf Beständigkeit gegenüber Feuchtmittel wurde nach 20 Minuten Einwirkung von Feuchtmittel 1 und 2 ein wesentlicher Schichtgewichtsverlust sowohl in den Vollflächen als auch in den 50%-Bereichen festgestellt. Zusammen mit der hohen Zahl des Gewichtsverlustes (siehe Tabelle 3) zeigen diese Daten wiederum, daß durch die erfindungsgemäße Verwendung von sauren Polyvinylacetalen eine höhere Lösungsmittelbeständigkeit erreicht wird als durch sulfonamidosubstituierte Polyvinylacetale.

Vergleichsbeispiel 4 (gemäß EP-A-1,101,607)

Eine Beschichtungszusammensetzung wurde hergestellt durch Lösen von

2,8 g LB6564 (Novolakharz von Bakelite)

1,8 g BB744 (Novolakharz von Bakelite)

0,11 g Kristallviolett

0,03 g KF654 PINA (IR-Farbstoff von Allied Signal)

0,05 g ADS 830A (IR-Farbstoff von ADS Corp., Kanada)

0,11 g CAHP™ (Celluloseacetathydrogenphthalat von Aldrich) und

0,31 g Silikophen P50X (Silikonharz von Tego Chemie)

in 40 g Dowanol PM. Diese Lösung wurde mittels einer Drahrakel auf einen elektrochemisch aufgerauhten, anodisierten und mit Polyvinylphosphonsäure versiegelten Aluminiumträger aufgebracht und in einem Ofen bei 90°C 4 Minuten lang ge-

trocknet, um einen Druckplattenvorläufer mit einem Trockenschichtgewicht von $2,1 \text{ g/m}^2$ zu erhalten. Die weitere Behandlung der Platte erfolgte wie in Beispiel 4 von EP-A-1,101,607 beschrieben.

Die Beständigkeit gegenüber den Waschlösungen betrug für alle drei Lösungsmittelgemische weniger als 0,5 Minuten. Beim Test auf Beständigkeit gegenüber Feuchtmittel wurde nach 20 Minuten Einwirkung von Feuchtmittel 1 bzw. 2 ein wesentlicher Verlust an Beschichtung sowohl bei den Vollflächen als auch den 50%-Bereichen festgestellt. Zusammen mit dem hohen Verlust an Beschichtungsgewicht (siehe Tabelle 3) zeigen diese Daten, daß die Lösungsmittelbeständigkeit durch die sauren Polyvinylacetale, die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, verbessert ist gegenüber den sauren Cellulosederivaten des Standes der Technik.

Vergleichsbeispiel 5

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde statt des Polymers von Herstellungsbeispiel 1 das von Herstellungsbeispiel 6 verwendet. Nach Belichtung und Entwicklung wurde eine positiv arbeitende Platte mit gut reproduzierten Punkten und Pixelelementen erhalten.

Die Beständigkeit gegenüber den Waschlösungen betrug weniger als 1 Minute für Lösungsmittelgemisch 1 und 0,5 Minuten für Lösungsmittelgemisch 2 und 3. Nach 20 Minuten Einwirkzeit von Feuchtmittel 1 bzw. 2 wurde sowohl in den Vollflächen als auch den 50%-Bereichen ein deutlicher Verlust an Beschichtung festgestellt. Dieses Beispiel zeigt, daß die Lösungsmittelbeständigkeit durch die erfindungsgemäße Verwendung von sauren Polyvinylacetalen gegenüber Polyvinylacetalen mit Sulfoharnstoffgruppen verbessert ist.

Tabelle 1: Waschlösungen zum Testen der Lösungsmittelbeständigkeit

Lösungsnummer	Wasser (Gew.-%)	Isopropylalkohol (Gew.-%)	Petrolether (Gew.-%)
1	0,1	15	84,9
2	0,5	15	84,5
3	1,0	20	79

*Siedepunktbereich 135 – 180 °C

Tabelle 2: Beständigkeit der Platten gegenüber den Waschlösungen (in Minuten)

Platte	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3
Beispiel 1	4	3	<3
Beispiel 2	4	3	2
Beispiel 3	3	<3	<2
Beispiel 4	4	<3	2
Beispiel 5	<4	<3	2
Vergleichsbeispiel 1	<0,5	<0,5	<0,5
Vergleichsbeispiel 2	<0,5	<0,5	<0,5
Vergleichsbeispiel 3	<1	<0,5	<0,5
Vergleichsbeispiel 4	<0,5	<0,5	<0,5
Vergleichsbeispiel 5	1	<0,5	<0,5

Tabelle 3: Gewichtsverlust in den Waschlösungen (in Gew.-%)

Platte	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3
Beispiel 1	6	21	33
Beispiel 2	5	23	33
Beispiel 3	8	23	32
Beispiel 5	7	24	31
Vergleichsbeispiel 1	25	33	42
Vergleichsbeispiel 2	34	40	48
Vergleichsbeispiel 3	34	39	54
Vergleichsbeispiel 4	42	46	53
Vergleichsbeispiel 5	26	31	42

Tabelle 4: Feuchtmittel

Feuchtmittel 1		Feuchtmittel 2	
Isopropylalkohol	165 g	Isopropylalkohol	165 g
SUBSTIFIX**	44 g	COMBIFIX**	44 g
Wasser	800 g	Wasser	800 g

** erhältlich von Horstmann-Steinberg (Deutschland)

Patentansprüche

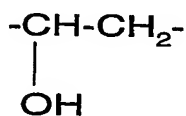
-1. Wärmeempfindliches Element, umfassend

(a) einen gegebenenfalls vorbehandelten Träger

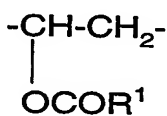
(b) eine positiv arbeitende wärmeempfindliche Beschichtung, umfassend

- (i) mindestens ein Novolakharz,
- (ii) mindestens eine Komponente, die die Löslichkeit von Novolak in einem wässrigen alkalischen Entwickler vermindert, wobei diese Verringerung der Löslichkeit durch die Einwirkung von Wärme wieder rückgängig gemacht wird, und
- (iii) mindestens ein saures Polyvinylacetal umfassend die Struktureinheiten (A), (B), (C)

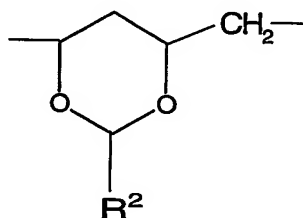
(A)



(B)

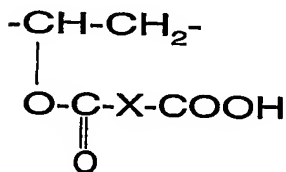


(C)

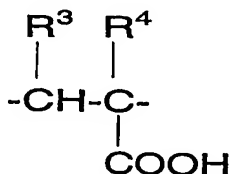


und (D), wobei (D) mindestens eine Einheit ausgewählt aus (D-1), (D-2) und (D-3) ist:

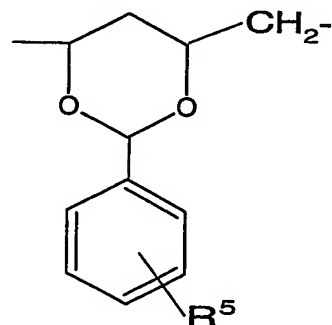
(D - 1)



(D-2)



(D - 3)



wobei

R¹ ein Wasserstoffatom oder ein C₁-C₄-Alkylrest ist, R² ein Wasserstoffatom oder ein C₁-C₁₈-Alkylrest ist, R³ ein Wasserstoff oder ein

C₁-C₄-Alkylrest ist, R⁴ ein Wasserstoffatom oder ein C₁-C₄-Alkylrest ist, ~~R⁵ für~~ ~~—COOH,~~ ~~—(CH₂)_a—COOH,~~ ~~—O—(CH₂)_a—COOH,~~ ~~—SO₃H,~~ ~~—PO₃H₂ oder —PO₄H₂ steht,~~

a eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist, und X ausgewählt wird aus



wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

jedes R⁶ und R⁷ unabhängig aus einem Wasserstoffatom und einem C₁-C₆ Alkylrest ausgewählt wird, und

R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom und einem C₁-C₆ Alkylrest oder R⁸ und R⁹ zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Heteroarylrest bilden,

wobei die Komponenten (i) und (ii) nicht als getrennte Substanzen vorliegen müssen, sondern in Form eines entsprechend funktionalisierten Novolaks eingesetzt werden können.

2. Wärmeempfindliches Element gemäß Anspruch 1, wobei Komponente (ii) der wärmeempfindlichen Beschichtung ausgewählt wird aus Cyaninfarbstoffen, Triarylmethanfarbstoffen, Chinoliniumverbindungen, Unlöslichmachern mit Keton- oder Sulfongruppe(n) und Novolaken funktionalisiert mit Substituenten, die zu einer Vier-Zentren-Wasserstoffbrücken-bindung befähigt sind.
3. Wärmeempfindliches Element gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Struktureinheiten (A), (B), (C) und (D) in dem Polyvinylacetal in folgenden Mengen, bezogen auf das Gewicht des Polyvinylacetals, vorliegen:

(A) 10 bis 40 Gew.-%

(B) 0,1 bis 25 Gew.-%

(C) 10 bis 80 Gew.-%

(D) 1 bis 40 Gew.-%

4. Wärmeempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Polyvinylacetal-eine-Säurezahl-von 10-bis-160-mg-KOH/g-Polymer-aufweist.
5. Wärmeempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei R^1 -CH₃ ist.
6. Wärmeempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei R^2 -(CH₂)₂CH₃ ist.
7. Wärmeempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei Einheit D die Formel D-1 hat.
8. Wärmeempfindliches Element gemäß Anspruch 7, wobei X ausgewählt wird aus -CH=CH-.
9. Wärmeempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei Einheit D die Formel D-2 hat.
10. Wärmeempfindliches Element gemäß Anspruch 9, wobei R^3 und R^4 jeweils ein Wasserstoffatom ist.
11. Wärmeempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei Einheit D die Formel D-3 hat.
12. Wärmeempfindliches Element gemäß Anspruch 11, wobei R^5 ausgewählt wird aus COOH.
13. Wärmeempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Novolakharz in einer Menge von 40 bis 95 Gew.-% bezogen auf das Trockenschichtgewicht vorliegt.

14. Wärmeempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei die Komponente (ii) in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Trockenschichtgewicht vorliegt.
15. Wärmeempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei das Polyvinylacetal in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Trockenschichtgewicht vorliegt.
16. Wärmeempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die wärmeempfindliche Beschichtung mindestens eine Substanz enthält, die in der Lage ist, Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 750-1120 nm zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln.
17. Wärmeempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei die wärmeempfindliche Schicht außerdem mindestens ein Additiv ausgewählt aus Polymerpartikeln, oberflächenaktiven Mitteln, Farbstoffen und -pigmenten zur Erhöhung des Farbkontrastes, und Weichmachern enthält.
18. Wärmeempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1-16, wobei es sich um einen Lithographie-Druckplattenvorläufer handelt.
19. Wärmeempfindliches Element gemäß Anspruch 18, wobei es sich bei dem Träger um einen Aluminiumträger handelt, der vor dem Beschichten mit der wärmeempfindlichen Beschichtung mindestens einer Behandlung ausgewählt aus (a) mechanischem und/oder chemischem Aufrauen (b) Anodisieren und (c) Hydrophilisieren, unterzogen worden ist.
20. Wärmeempfindliches Element gemäß Anspruch 18 oder 19, wobei das Trockenschichtgewicht der wärmeempfindlichen Schicht 0,5 bis 4,0 g/m² beträgt.
21. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Elements wie in einem der Ansprüche 1-20 definiert, umfassend:
- (a) Bereitstellen eines gegebenenfalls vorbehandelten Trägers,

- (b) Aufbringen einer Lösung enthaltend Komponenten (i), (ii) und (iii), die wie in einem der Ansprüche 1-12 definiert sind; gegebenenfalls enthaltend ein oder mehrere Additive ausgewählt aus Polymerpartikeln, oberflächenaktiven Mitteln, Farbstoffen und -pigmenten zur Erhöhung des Farbkontrastes, und Weichmachern, und gegebenenfalls enthaltend mindestens eine Substanz, die in der Lage ist, Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 750-1120 nm zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln, und
- (c) Trocknen.
22. Verfahren zum Bebildern eines wärmeempfindlichen Elements, umfassend:
- (a) Bereitstellen eines wärmeempfindlichen Elements wie in einem der Ansprüche 1-20 definiert,
 - (b) bildmäßiges Belichten des Elements mit IR-Strahlung oder bildmäßiges direktes Erwärmen und
 - (c) Entfernen der belichteten bzw. direkt erwärmten Bereiche der Beschichtung mit einem wässrigen alkalischen Entwickler.
23. Wärmeempfindliche Zusammensetzung, enthaltend
- (a) ein oder mehrere organische Lösungsmittel,
 - (b) mindestens ein Novolak,
 - (c) mindestens eine Komponente, die die Löslichkeit von Novolak in einem wässrigen alkalischen Entwickler vermindert, wobei diese Verringerung der Löslichkeit durch die Einwirkung von Wärme wieder rückgängig gemacht wird,
 - (d) mindestens ein wie in einem der Ansprüche 1, 3 und 4-12 definiertes saures Polyvinylacetal, und
 - (e) gegebenenfalls mindestens ein Additiv ausgewählt aus Polymerpartikeln, oberflächenaktiven Mitteln, Farbstoffen und -pigmenten zur Erhöhung des Farbkontrastes und Weichmachern.
24. Wärmeempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 23, wobei die Zusammensetzung außerdem mindestens eine Substanz enthält, die in der Lage

ist, Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 750-1120 nm zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln.

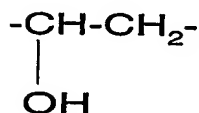
25. Verwendung eines wie in einem der Ansprüche 1, 3 und 4-12 definierten sauren Polyvinylacetals zur Verbesserung der Lösungsmittelbeständigkeit von Beschichtungen wärmeempfindlicher Elemente, deren wärmeempfindliche Schicht ein Novolakharz enthält sowie eine Komponente, die die Löslichkeit von Novolak in einem wässrigen alkalischen Entwickler vermindert, wobei diese Verringerung der Löslichkeit durch die Einwirkung von Wärme wieder rückgängig gemacht wird.

Zusammenfassung

Wärmeempfindliches Element, umfassend

- (c) einen gegebenenfalls vorbehandelten Träger
- (d) eine positiv arbeitende wärmeempfindliche Beschichtung, umfassend
 - (i) mindestens ein Novolakharz,
 - (iv) mindestens eine Komponente, die die Löslichkeit von Novolak in einem wässrigen alkalischen Entwickler vermindert, wobei diese Verringerung der Löslichkeit durch die Einwirkung von Wärme wieder rückgängig gemacht wird,
 - und
 - (v) mindestens ein saures Polyvinylacetal umfassend die Struktureinheiten (A), (B), (C)

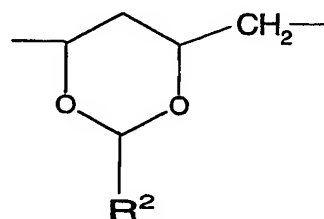
(A)



(B)

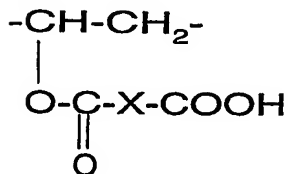


(C)

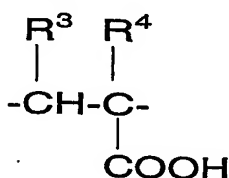


und (D), wobei (D) mindestens eine Einheit ausgewählt aus (D-1), (D-2) und (D-3) ist:

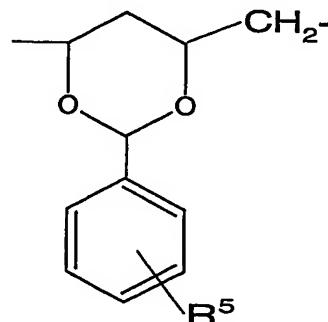
(D - 1)



(D-2)



(D - 3)



wobei

~~R¹ ein Wasserstoffatom oder ein C₁-C₄-Alkylrest ist, R² ein Wasserstoffatom oder ein C₁-C₁₈-Alkylrest ist, R³ ein Wasserstoff- oder ein C₁-C₄-Alkylrest ist, R⁴ ein Wasserstoffatom oder ein C₁-C₄-Alkylrest ist, R⁵ für -COOH, -(CH₂)_a-COOH, -O-(CH₂)_a-COOH, -SO₃H, -PO₃H₂ oder -PO₄H₂ steht,~~

a eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist, und X ausgewählt wird aus



wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

jedes R⁶ und R⁷ unabhängig aus einem Wasserstoffatom und einem C₁-C₆ Alkylrest ausgewählt wird, und

R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom und einem C₁-C₆ Alkylrest oder R⁸ und R⁹ zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Heteroarylrest bilden,

wobei die Komponenten (i) und (ii) nicht als getrennte Substanzen vorliegen müssen, sondern in Form eines entsprechend funktionalisierten Novolaks eingesetzt werden können

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.